

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yuriko KAIDA, et al.

SERIAL NO: New Application

FILED: Herewith

FOR: OPTICAL RECORDING MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP02/08610, filed August 27, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|--|-------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below. | |

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-263080	August 31, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-263080

[ST.10/C]:

[JP2001-263080]

出 願 人

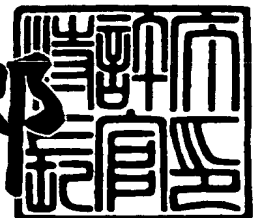
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 9月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3069994

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010601

【提出日】 平成13年 8月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24 516

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 海田 由里子

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県福岡市早良区室見 4 - 2 4 - 2 4 - 7 0 6

【氏名】 入江 正浩

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代表者】 石津 進也

【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】光記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

環状電子反応型のフォトクロミック性化合物を含む側鎖型高分子液晶からなる光記録材料。

【請求項 2】

環状電子反応型のフォトクロミック性化合物が結合したモノマー単位を高分子鎖内に有する側鎖型高分子液晶からなる光記録材料。

【請求項 3】

環状電子反応型のフォトクロミック性化合物がフォトクロミック性ジアリールエテン化合物（A）である請求項 1 または 2 記載の光記録材料。

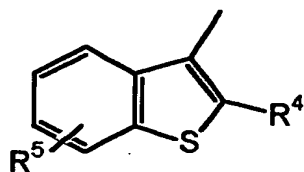
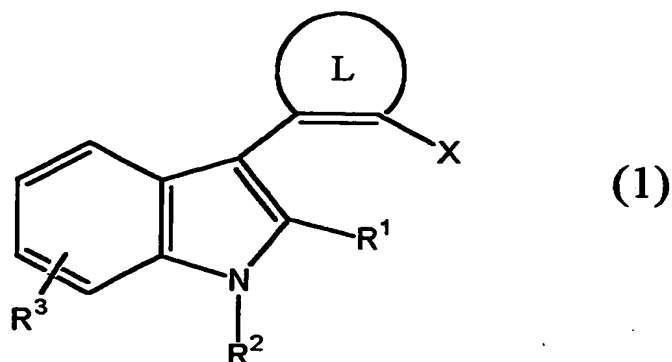
【請求項 4】

フォトクロミック性化合物が結合したモノマー単位が、重合性基を有するフォトクロミック性ジアリールエテン化合物（A-1）が重合したモノマー単位である、請求項 2 または 3 記載の光記録材料。

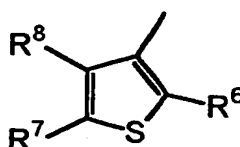
【請求項 5】

フォトクロミック性ジアリールエテン化合物（A）および同（A-1）が、下記式（1）で表される化合物〔ただし、フォトクロミック性ジアリールエテン化合物（A-1）は重合性不飽和基を有する〕である、請求項 3 または 4 記載の光記録材料。

【化 1】



(a)



(b)

式 (1) における X は上記式 (a) または式 (b) を表す。

ただし、R¹、R⁴、R⁶ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコシ基を表し、R² は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコシ基または 1 価の重合性不飽和基含有有機基を表し、R³、R⁵ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコシ基、置換基を有していてもよい 1 価の芳香族性環基または 1 価の重合性不飽和基含有有機基を表し、R⁷ は置換基を有していてもよい 1 価の芳香族性環基を表し、R⁸ は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコシ基を表し、環 L は炭素環または複素環を表す。

【請求項 6】

一軸方向に配向処理された請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の光記録材料からなる光記録体。

【請求項 7】

一軸方向に配向処理された請求項 1、2、3、4 または 5 に記載光記録材料の

薄膜からなる記録層を有する光記録媒体。

【請求項 8】

請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の光記録材料の一軸方向に配向処理された薄膜に、側鎖型高分子液晶の透明点 (T_c) 近傍の温度でフォトクロミック性化合物の構造を変化させる波長の光からなる情報信号を照射することにより、側鎖型高分子液晶の分子配向を変化させて情報信号を光記録材料に記録することを特徴とする光記録方法。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の光記録媒体の記録層に、側鎖型高分子液晶の透明点 (T_c) 近傍の温度でフォトクロミック性化合物の構造を変化させる波長の光からなる情報信号を照射することにより、側鎖型高分子液晶の分子配向を変化させて情報信号を光記録材料に記録することを特徴とする光記録方法。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の光記録方法で光記録材料に記録された情報信号を、側鎖型高分子液晶のガラス転移点 (T_g) 未満の温度において、側鎖型高分子液晶の分子配向変化による複屈折率の変化を入射光の偏光の変調として読み出すことを特徴とする再生方法。

【請求項 11】

請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の光記録材料の一軸方向に配向処理された薄膜に、側鎖型高分子液晶の透明点 (T_c) 近傍の温度でフォトクロミック性化合物の構造を変化させる波長の光からなる情報信号を照射して情報を記録し、側鎖型高分子液晶のガラス転移温度 (T_g) 未満の温度で任意の波長の光を照射して記録された情報を非破壊的に読み出すことを特徴とする情報の記録／再生方法。

【請求項 12】

請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の光記録材料の一軸方向に配向処理された薄膜に、側鎖型高分子液晶の透明点 (T_c) 近傍の温度でフォトクロミック性化合物の構造を変化させる波長の光からなる情報信号を照射して情報を記録し、側鎖型高分子液晶のガラス転移温度 (T_g) 未満の温度で上記記録に使用した波長

の光を照射して記録された情報を非破壊的に読み出すことを特徴とする情報の記録／再生方法。

【請求項 1 3】

側鎖型高分子液晶の透明点（ T_c ）が 70°C 以上であり、側鎖型高分子液晶のガラス転移温度（ T_g ）が 50°C 以下である、請求項 1 1 または 1 2 記載の記録／再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトクロミック性化合物を含有する側鎖型高分子液晶またはモノマー単位にフォトクロミック性化合物残基を有する側鎖型高分子液晶の分子配向の変化による複屈折変化を利用して情報信号の記録再生を行う新規な光記録材料に関するものであり、さらには、この光記録材料からなる記録層を有する光記録媒体、この光記録材料を用いた記録方法および／または再生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液晶材料とフォトクロミック材料とを組み合わせることで液晶の配向を変化させることで情報信号の記録を行う試みがなされている。例えば、液晶材料にキラルなフォトクロミック化合物を混合し光異性化によりコレステリック液晶相を変化させる方法や偏光を照射することでシーストランス転位にともない分子の配向が変わるフォトクロミック化合物を分子中に含む高分子液晶材料を用いる方法等があげられる。しかし、いずれの方法も記録の熱安定性、繰り返し耐久性に問題があり実用化されていない。

【0003】

一方、フォトクロミック性ジアリールエテン化合物はフォトンモードで異性化する繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック材料であり、この化合物を単独で用いる光記録媒体も提案されている。しかし、この方法では記録再生時にこのジアリールエテン化合物が吸収をもつ波長領域の光で露光する必要があり、再生時

に使用する光は同時に記録消去光でもあるため非破壊読み出しができないという問題がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題点を解決するためになされたものである。本発明の目的は、非破壊読み出し性、繰り返し耐久性、記録保持性に優れた新規な光記録材料、およびこの光記録材料を用いた記録層を有する光記録媒体を提供することにある。また、この光記録材料を用いた光記録方法および書き込まれた記録を非破壊的に再生する方法を提供するものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、特定のフォトクロミック性化合物を含有する側鎖型高分子液晶またはモノマー単位に特定のフォトクロミック性化合物残基を有する側鎖型高分子液晶を光記録材料として用い、一軸方向に配向処理されたこの側鎖型高分子液晶に透明点（ T_c ）近傍の温度条件下で光を照射することで液晶の分子配向を変化させ、それによる複屈折変化を情報信号として記録再生できることを見出した。本発明は、以下の光記録材料、光記録媒体、光記録方法、および記録再生方法である。

環状電子反応型のフォトクロミック性化合物を含む側鎖型高分子液晶からなる光記録材料。

【 0 0 0 6 】

環状電子反応型のフォトクロミック性化合物が結合したモノマー単位を高分子鎖内に有する側鎖型高分子液晶からなる光記録材料。

【 0 0 0 7 】

一軸方向に配向処理された上記光記録材料からなる光記録体。

一軸方向に配向処理された上記光記録材料の薄膜からなる記録層を有する光記録媒体。

【 0 0 0 8 】

上記光記録材料の一軸方向に配向処理された薄膜（または上記記録媒体の記録

層)に、側鎖型高分子液晶の透明点(T_c)近傍の温度で側鎖型高分子液晶の透明点(T_c)近傍の温度でフォトクロミック性化合物の構造を変化させる波長の光からなる情報信号を照射することにより、側鎖型高分子液晶の分子配向を変化させて情報信号を光記録材料に記録することを特徴とする光記録方法。

【0009】

上記光記録方法で光記録材料に記録された情報信号を、側鎖型高分子液晶のガラス転移点(T_g)未満の温度において、側鎖型高分子液晶の分子配向変化による複屈折率の変化を入射光の偏光の変調として読み出すことを特徴とする再生方法。

【0010】

上記光記録材料の一軸方向に配向処理された薄膜に、側鎖型高分子液晶の透明点(T_c)近傍の温度でフォトクロミック性化合物の構造を変化させる波長の光からなる情報信号を照射して情報を記録し、側鎖型高分子液晶のガラス転移温度(T_g)未満の温度で任意の波長の光(または記録に使用した波長の光)を照射して記録された情報を非破壊的に再生することを特徴とする情報の記録/再生方法。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の光記録材料は環状電子反応型のフォトクロミック性化合物(またはその残基)と側鎖型高分子液晶とを必須成分として構成される。環状電子反応(electrocyclic reaction)型のフォトクロミック性化合物は、光反応により分子が閉環/開環して構造が変化するフォトクロミック性化合物である(KIRK-OTHMER "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY", FOURTH EDITION, VOL.6, 328-330(1993)参照)。特に、環状電子反応による異性化において片方の異性体が2種以上の立体配座を取りうるフォトクロミック性化合物が好ましい。このような化合物としては、フォトクロミック性ジアリールエテン化合物やフォトクロミック性フルギド化合物などが知られている。

【0012】

本発明の記録材料において、配向された側鎖型高分子液晶中のフォトクロミッ

ク化合物が光反応により分子構造が変化することによりフोटクロミック化合物分子近傍の液晶部分の配向が変化し、配向された側鎖型高分子液晶中にその配向が変化した部分が記録として残る。また、その配向の変化した部分を検出することにより記録が再生され、さらにそのその配向の変化した部分を消失させることにより記録が消去される。

【0013】

液晶の配向を変化させて記録を行う（情報信号の書き込みを行う）場合は側鎖型高分子液晶の配向が変化しやすい条件下で行われることが好ましく、従って液晶性を示す温度範囲（ $T_g \sim T_c$ ）の比較的高い温度下（すなわち、 T_c 以下であるかまたは T_c より多少高い温度： T_c 近傍の温度）で行うことが好ましい。記録を再生する（情報信号の読み出しを行う）場合は、液晶の配向が変化した部分が再変化し難い条件下で行われることが好ましく、従って T_g 未満の温度下で行われることが好ましい。記録を消去する場合は T_c 以上の温度である時間保持することにより液晶の配向の変化を消失させることによって行うことが好ましく、 T_c からより高温になるほど速やかに消失させることができる。

【0014】

なお、フोटクロミック性化合物の分子構造の変化は記録時に必要な条件であり、記録後における変化は必須ではない。例えば、記録終了後に分子構造が元に戻っても（例えば、開環体が記録時に閉環した場合、再生時に元の開環体に戻っても）液晶の配向が変化しない限り記録は保持される。従って、記録時と同じ波長の光を再生に使用できる。

【0015】

本発明の記録材料の記録／再生は異なる温度条件下で行うことができることにより、たとえ記録／再生のための光の波長が同一であっても、再生の際の記録の破壊は少なく、非破壊読み出し性、繰り返し耐久性、記録保持性などに優れる。ホログラム記録のように記録／再生のために同一波長の光が必要とされる場合であっても本発明の記録材料を使用できる。

【0016】

本発明における環状電子反応型のフोटクロミック性化合物（以下、特定フォ

トクロミック性化合物ともいう)としては特にフォトクロミック性ジアリールエテン化合物が好ましい。以下このフォトクロミック性ジアリールエテン化合物を例として本発明を説明する。

【0017】

フォトクロミック性ジアリールエテン化合物(以下、単にジアリールエテン化合物ともいう)は、側鎖型高分子液晶中に分散または溶解していてもよい。また、ジアリールエテン化合物は、それが結合したモノマー単位として高分子鎖内に有するように側鎖型高分子液晶分子中に組み込まれていてもよい。組み込む方法としては、重合性基を有するジアリールエテン化合物を重合性液晶化合物と共重合する方法、結合性基を有する側鎖型高分子液晶分子にジアリールエテン化合物を結合して組み込む方法などがある。

【0018】

以下、ジアリールエテン化合物をジアリールエテン化合物(A)といい、その内共重合により側鎖型高分子液晶分子中に組み込むことのできる、重合性基を有するジアリールエテン化合物をジアリールエテン化合物(A-1)という。結合性基を有する側鎖型高分子液晶分子に結合させることができるジアリールエテン化合物をジアリールエテン化合物(A-2)という。ジアリールエテン化合物(A-1)や同(A-2)は側鎖型高分子液晶中に分散または溶解して用いることもできる。

【0019】

側鎖型高分子液晶とは、液晶性を示すメソゲン骨格が所定のスペーサーを介して主鎖に結合した構造を有する液晶性を示す高分子である。この高分子は、メソゲン骨格に所定のスペーサーを介して重合性基が結合した液晶性を示す化合物(以下、液晶モノマーという)を重合して得られる。側鎖型高分子液晶は液晶モノマー2種以上のコポリマーであってもよく、液晶モノマーと他のモノマー(液晶性を有しないモノマー)とのコポリマーであってもよい。なお、この液晶モノマーと他のモノマーの混合物は液晶性を示すことが必要である。他のモノマーとしては、前記ジアリールエテン化合物(A-1)や結合性基を導入するためのモノマーなどがある。なお、以下において、側鎖型高分子液晶を単に高分子液晶とも

いう。

【0020】

液晶モノマーとしては、重合性基として付加重合しうる重合性不飽和基、開環付加重合しうる環状エーテル基（エポキシ基など）や環状エステル基、2官能性シリル基などを有する化合物がある。また、液晶モノマーとしては、ポリエステル鎖を形成しうるジカルボン酸系化合物とジオール系化合物の組み合わせなどの縮合重合系モノマーであってもよい。したがって、高分子液晶の主鎖は、重合性不飽和基の重合により形成されるポリエチレン鎖以外に、ポリオキシアルキレン鎖、ポリエステル鎖、ポリシロキサン鎖などがある。

【0021】

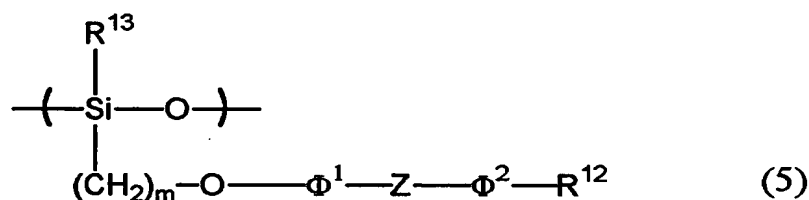
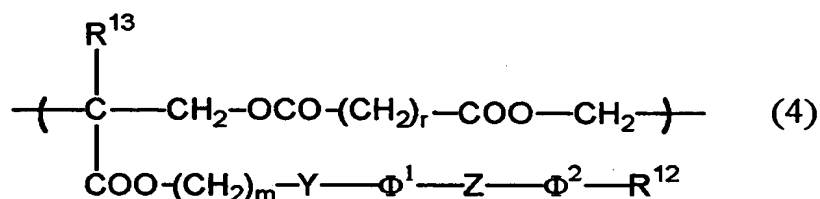
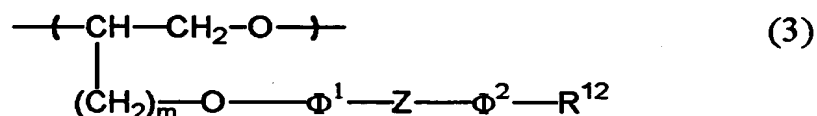
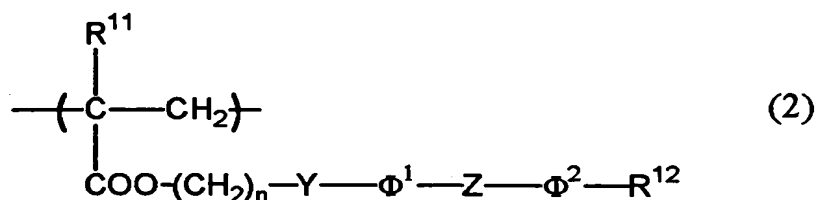
高分子液晶におけるメソゲン骨格としては、例えばビフェニル系骨格、フェニルベンゾエート系骨格、シクロヘキシルベンゼン系骨格、アゾキシベンゼン系骨格、アゾメチン系骨格、フェニルピリミジン系骨格、ビフェニルベンゾエート系骨格、シクロヘキシルビフェニル系骨格、ターフェニル系骨格などがある。液晶モノマーはこのような骨格と重合性基がスペーサーを介して結合された化合物である。

【0022】

高分子液晶における液晶モノマーのモノマー単位としては、例えば、下記式（2）～（5）で表されるモノマー単位がある。 R^{13} は水素原子または炭素数10以下の1価の炭化水素基、 m は1～20の整数、 r は1～10の整数を表す。 Φ^1 、 Φ^2 、 Y 、 Z 、 R^{11} 、 R^{12} については後述する。下記式において、 R^{13} は水素原子または炭素数4以下のアルキル基が好ましく、 m は2～6の整数が好ましく、 r は1～8の整数が好ましい。

【0023】

【化 2】

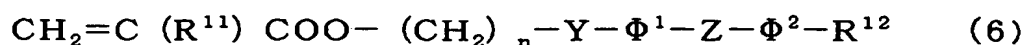


【0 0 2 4】

本発明において、高分子液晶を製造するための液晶モノマーとしては上記式（2）で表されるモノマー単位を与える下記式（6）で表される液晶モノマーが好ましい。この液晶モノマーはメソゲン骨格を有するアクリレートまたはメタクリレートである（以下、アクリレートとメタクリレートを総称して（メタ）アクリレートという）。高分子液晶としてはこの式（6）で表される（メタ）アクリレート単位を1種以上有するポリマーが好ましい。

【0 0 2 5】

【化 3】

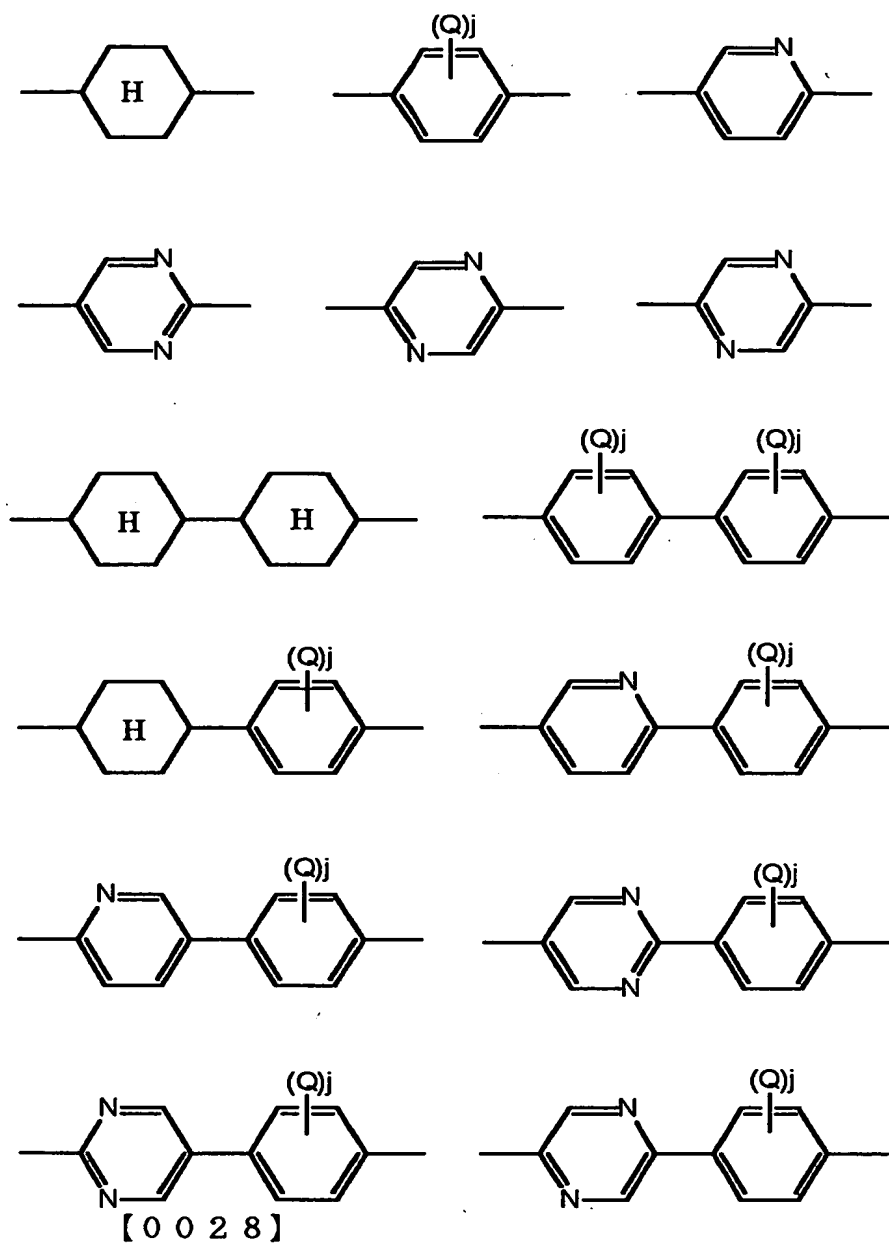


【 0 0 2 6 】

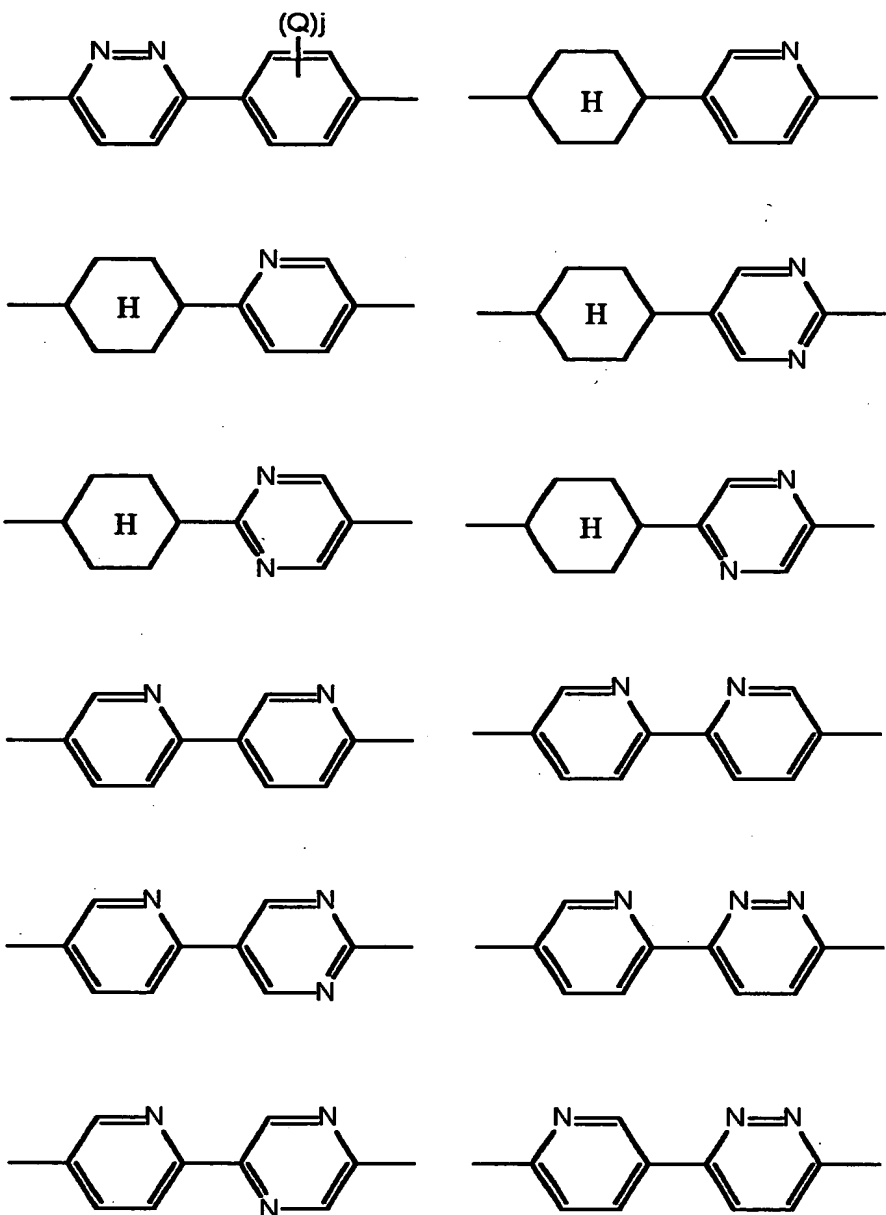
式 (6) において、 R^{11} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{12} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、クロロアルキル基、フルオロアルコキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、 Y および Z はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ を表し、 Φ^1 、 Φ^2 はそれぞれ独立に下記の 2 価の基を表し、 n は 0 ～ 3 0 の整数を表す。なお、下記における六角形内に H を表示した 2 価の基はトランス 1, 4 - シクロヘキシレン基を表し、 Q はフッ素原子、塩素原子または臭素原子を表し、 j は 0 ～ 4 の整数を表す。

【 0 0 2 7 】

【化 4】



【化 5】



【0 0 2 9】

式 (6) で表される液晶モノマーにおいて、 R^{11} は水素原子であることが好ましく、Y は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ が好ましく、n は 0 ~ 10 の整数が好ましい。 R^{12} がアルキル基、アルコキシ基、クロロアルキル基またはフルオロアルコキシ基である場合、その炭素数は 20 以下が好ましく、特に 10 以下が好ましい。またこれらは直鎖状であることが好ましい。好ましい R^{12} は、炭素数 10 以下の直鎖状アルキル基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子

である。

【0030】

その他液晶モノマーとしては、ビニルフェニル基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、その他の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ からなる重合性不飽和基を有する基と上記のような $-\Phi^1-\text{Z}-\Phi^2-\text{R}^{12}$ とが連結基を介して結合した付加重合性の化合物が好ましい。

【0031】

液晶モノマーは通常のモノマーと同様に重合することにより高分子液晶が得られる。重合方法は特に限定されず、例えば上記式(6)で表される液晶モノマーはラジカル重合などで重合させることができる。特にラジカル発生剤を使用し加熱して重合する方法や光重合開始剤を用いて紫外線照射して重合する方法などが好ましい。

【0032】

高分子液晶に結合性基を導入するためのモノマーは液晶モノマーでなくてもよい。上記のような液晶モノマーと共重合性のモノマーであればよく、例えば、前記式(6)で表される液晶モノマーと共重合性のモノマーとしては、結合性基含有(メタ)アクリレートがある。具体的には、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、エポキシ置換アルキル(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレート、イソシアネートアルキル(メタ)アクリレートなどがある。同様に前記式(3)～(5)で表されるモノマー単位を有する高分子液晶においても結合性基を有する共重合性モノマーを液晶モノマーと共重合させることにより、高分子液晶に結合性基を導入できる。

【0033】

結合性基を有する高分子液晶における結合性基を有するモノマー単位の割合は、ポリマーが液晶性を示すものである限り特に限定されるものではないが、全モノマー単位に対して0.1～50モル%、特に1～20モル%が好ましい。

【0034】

本発明におけるジアリールエテン化合物(A)は環状電子反応型のフォトクロミック性を有するジアリールエテン化合物である。この化合物はエテニレン基(

$>C=C<$ の両側にアリール基を有する化合物であり、エテニレン基に結合したアリール基の炭素原子 (α 位) に隣接した炭素原子 (β 位) 同士が光の作用により連結する (エテニレン基を含む環を形成する) ことによりフォトクロミック性を示す。エテニレン基の他の 2 つの結合手には水素原子以外の基 (例えば、シアノ基やアルキル基) が結合していることが好ましく、特に 2 つの結合手に 2 価の基が結合してエテニレン基を含む環が形成されていることが好ましい。2 価の基としては、後述の環 L からエテニレン基を除いた 2 価の基があり、炭素数 1 ~ 5 の、アルキレン基、ハロゲン含有アルキレン基、オキサアルキレン基などが好ましい。特に好ましい 2 価の基はポリフルオロアルキレン基であり、炭素数 3 ~ 4 のパーフルオロアルキレン基が好ましい。

【 0 0 3 5 】

ジアリールエテン化合物 (A) におけるアリール基としては、インドール-3-イル基、チオフェン-3-イル基、ベンゾ[b]チオフェン-3-イル基などが好ましい。これらアリール基は置換基を有することが好ましく、特に 2 位の炭素原子 (前記 β 位の炭素原子) にはアルキル基やアルコキシ基などの置換基が存在していることが好ましい。前記ジアリールエテン化合物 (A-1) や同 (A-2) では重合性基や結合性基を含む置換基の存在が必須であり、これらの置換基は上記アリール基の 2 位以外の位置に結合している。ジアリールエテン化合物 (A) における上記アリール基にはこれら以外の種々の置換基を存在させることもできる。

【 0 0 3 6 】

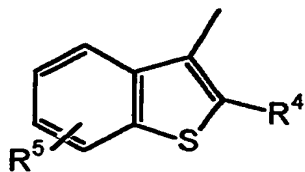
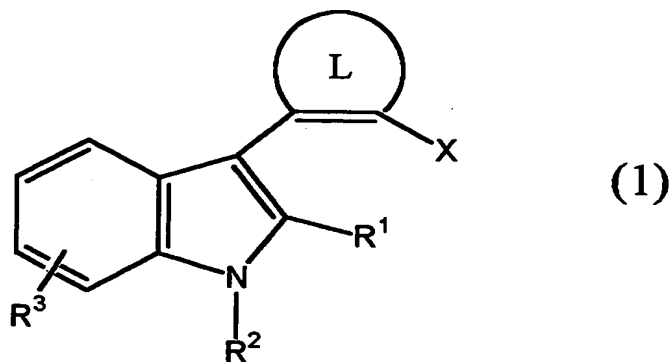
ジアリールエテン化合物 (A) における 2 つのアリール基は同一であっても異なってもよい。しかし、比較的高温 (高分子液晶の T_c 近傍の温度) での光照射による閉環が容易で液晶の配向を変化させやすくするためには、ジアリールエテン化合物 (A) は非対称の分子構造を有することが好ましいことより、2 つのアリール基は異なることが好ましい。特に、一方がインドール-3-イル基であり、他方がチオフェン-3-イル基またはベンゾ[b]チオフェン-3-イル基であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

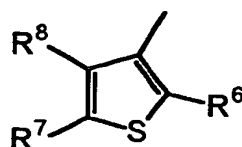
本発明において特に好ましいジアリールエテン化合物 (A) は下記式 (1) で表される化合物である。

【0038】

【化6】



(a)



(b)

【0039】

式 (1) における X は上記式 (a) または式 (b) を表す。

ただし、 R^1 、 R^4 、 R^6 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコシ基を表し、 R^2 は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または1価の重合性不飽和基含有有機基を表し、 R^3 、 R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい1価の芳香族性環基または1価の重合性不飽和基含有有機基を表し、 R^7 は置換基を有してもよい1価の芳香族性環基を表し、 R^8 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコシ基を表し、環 L は炭素環または複素環を表す。

【0040】

R^1 、 R^4 、 R^6 は、それぞれ独立に、炭素数10以下のアルキル基やアルコキシ基が好ましく、それらの基はフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を有していてもよい。炭素数4以下の、アルキル基やハロアルキル基および炭素数4以下のアルコキシ基やハロアルコキシ基が好ましく、炭素数1または2のアルキル基やアルコキシ基が最も好ましい。1分子中の R^1 と R^4 （または R^6 ）とは異なってもよいが、好ましくは1分子中の R^1 と R^4 （または R^6 ）とは同一の基である。

【0041】

R^2 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基または1価の重合性不飽和基含有有機基を表し、アルキル基およびアルコキシ基は炭素数20以下であることが好ましく、置換基としてはフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基などが好ましい。特に、炭素数10以下の、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基などが好ましい。1価の重合性不飽和基含有有機基は後述する。

【0042】

R^3 、 R^5 はそれぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、1価の芳香族性環基、1価の重合性不飽和基含有有機基を表し、アルキル基、アルコキシ基および1価の芳香族性環基は置換基を有していてもよい。アルキル基およびアルコキシ基は炭素数20以下（特に10以下）であることが好ましく、置換基としてはフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基などが好ましい。1価の芳香族性環基としては、下記 R^7 と同様の1価の芳香族性環基が好ましい。1価の重合性不飽和基含有有機基は後述する。

【0043】

R^7 は置換基を有していてもよい1価の芳香族性環基を表す。本発明において芳香族性環基とは、芳香族環基および芳香族性複素環基をいう。芳香族環としてはベンゼン環、ナフタレン環などがあり、芳香族性複素環としてはチオフェン環、ベンゾ[b]チオフェン環、ピロール環、フラン環、ピリジン環、インドール環

などがある。これら環にはアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、その他の置換基が結合していてもよい。これら置換基の炭素数は4以下が好ましい。

【 0 0 4 4 】

R^8 は水素原子であるか炭素数10以下のアルキル基やアルコキシ基であることが好ましく、それらの基はフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基などの置換基を有していてもよい。より好ましくは、水素原子であるか、炭素数4以下のアルキル基、ハロアルキル基およびヒドロキシアルキル基、並びに炭素数4以下のアルコキシ基やハロアルコキシ基である。

【 0 0 4 5 】

環Lは炭素環または複素環を表し、エテニレン基を含む環を構成する原子の数は3～8、特に5または6であることが好ましい。複素環における炭素原子以外の原子は酸素原子または窒素原子が好ましく、その数は1～2が好ましい。これら炭素環または複素環には水素原子以外に置換基が結合していてもよく、置換基がハロゲン原子などの場合は水素原子のすべてが置換基に置換されていてもよい。好ましい環Lはペンテン環やヘキセン環などの5～6員の炭素環であり、環にはフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子（特にフッ素原子）が結合していることが好ましい。特に好ましい環Lはパーフルオロペンテン環である。なお、後述の化学式で環の中にFを記したものは、パーフルオロ環であることを示す。

【 0 0 4 6 】

ジアリールエテン化合物(A)のうちジアリールエテン化合物(A-1)は、1個以上、好ましくは1個の1価の重合性不飽和基含有有機基を有する上記式(1)で表されるジアリールエテン化合物が好ましい。式(1)で表されるジアリールエテン化合物における R^2 、 R^3 、 R^5 のうち、特に R^2 が1価の重合性不飽和基含有有機基であることが好ましい。重合性不飽和基としては(メタ)アクリロイルオキシ基における不飽和基が好ましい。また、ビニルフェニル基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基などにおける $CH_2=CH-$ で表される重合性不飽和

基が好ましい。1 価の重合性不飽和基含有有機基はこれら $\text{CH}_2=\text{CH}-$ で表される重合性不飽和基を含む基そのものやビニル基であってもよい。

【0047】

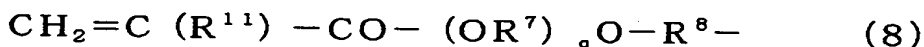
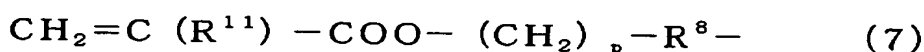
1 価の重合性不飽和基含有有機基は、(メタ) アクリロイルオキシ基やビニルフェニル基などとジアリールエテン化合物の窒素原子や炭素原子の間を連結するスペーサーを含む有機基が好ましい。スペーサーとしてはアルキレン基、オキシアルキレン基、ポリオキシアルキレン基などが好ましい。それらスペーサーの炭素数は 20 以下が好ましく、10 以下がさらに好ましい。

【0048】

好ましい 1 価の重合性不飽和基含有有機基としては下記式 (7) および式 (8) で表される基や 4-ビニルフェニル基がある。

【0049】

【化 7】



【0050】

ただし、式 (7) および式 (8) において R^{11} は水素原子またはメチル基を表し、 R^7 は置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 R^8 は単結合またはアルキレン基を表し、 p は 1~20 の整数、 q は 1~10 の整数を表す。 R^7 としてはエチレン基、プロピレン基およびテトラメチレン基が好ましく、式 (7) における R^8 としては単結合が好ましく、式 (8) における R^8 としては炭素数 2~8 のアルキレン基が好ましく、 p は 2~10 の整数が好ましく、 q は 1~4 の整数が好ましい。

【0051】

重合性不飽和基を有するジアリールエテン化合物 (A-1) と液晶モノマーの共重合によりジアリールエテン化合物 (A-1) のモノマー単位を有する高分子液晶が得られる。重合方法は特に限定されるものではない。例えば、前記式 (6) で表される液晶モノマーと (メタ) アクリロイルオキシ基を有するジアリールエテン化合物 (A-1) とを、ラジカル発生剤の存在下に加熱して共重合させる

ことができる。また、光重合開始剤の存在下に紫外線等を照射して共重合させることができる。光重合開始剤としてはイルガキュア-369（商品名）などのベンゾイン系に代表される一般的光ラジカル開始剤が使用できる。

【0052】

他の重合性基を有する有するジアリールエテン化合物（A-1）を用いて同様にジアリールエテン化合物（A-1）のモノマー単位を有する高分子液晶を得ることができる。例えば、エポキシ基を有するジアリールエテン化合物（A-1）よりそのモノマー単位と前記式（3）で表される液晶モノマー単位とを有する高分子液晶を得ることができ、2個の水酸基または2個のカルボキシ基を有するジアリールエテン化合物（A-1）よりそのモノマー単位と前記式（4）で表される液晶モノマー単位とを有する高分子液晶を得ることができ、アルキルジアルコキシシリル基やアルキルジクロロシリル基などの2官能性シリル基を有するジアリールエテン化合物（A-1）よりそのモノマー単位と前記式（5）で表される液晶モノマー単位とを有する高分子液晶を得ることができる。

【0053】

ジアリールエテン化合物（A-1）のモノマー単位を有する高分子液晶におけるジアリールエテン化合物（A-1）のモノマー単位の割合は、ポリマーが液晶性を示すものである限り特に限定されるものではないが、全モノマー単位に対して0.1～50モル%、特に1～20モル%が好ましい。この割合が0.1モル%未満であると光記録性が不十分となりやすく、50モル%超の場合は液晶性が著しく低下するおそれがある。なお、他の共重合性特定フォトクロミック化合物を用いる場合もこの割合で含有することが好ましい。

【0054】

ジアリールエテン化合物（A）のうちジアリールエテン化合物（A-2）は、結合性基を有する高分子液晶の結合性基に結合しうる官能基を有するジアリールエテン化合物である。例えば、水酸基を有する高分子液晶に対しては、カルボキシル基やハロホルミル基などのエステル結合を形成しうる官能性基、エポキシ基、イソシアネート基などを有するジアリールエテン化合物を使用できる。逆に、このような官能基を結合性基として有する高分子液晶に対しては、水酸基を有す

る（例えば、前記 R^2 がヒドロキシアルキル基である）ジアリールエテン化合物を使用できる。

【 0 0 5 5 】

結合性基を有する高分子液晶にジアリールエテン化合物（A-2）を結合させる割合は、結合性基を有する高分子液晶における結合性基を有するモノマー単位の割合（前記したもの）に依存し、通常はその割合以下である（ただし、モノマー単位が2以上の結合性基を有することもありうる）。結合性基のすべてにジアリールエテン化合物（A-2）を結合させる必要はない。高分子液晶の全モノマー単位に対するジアリールエテン化合物（A-2）が結合したモノマー単位の割合は、ポリマーが液晶性を示すものである限り特に限定されるものではないが、全モノマー単位に対して0.1～50モル%、特に1～20モル%が好ましい。この割合が0.1モル%未満であると光記録性が不十分となりやすく、50モル%超の場合は液晶性が著しく低下するおそれがある。なお、他の結合性特定フォトクロミック化合物を用いる場合もこの割合で含有することが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明はまたジアリールエテン化合物（A）などの特定フォトクロミック化合物を含む側鎖型高分子液晶からなる光記録材料である。ジアリールエテン化合物（A）が高分子液晶に結合することなく高分子液晶中に分散または溶解している材料もまた光記録材料として機能する。このジアリールエテン化合物（A）は重合性基や官能基を有しないものであってよい。重合性基や官能基を有するジアリールエテン化合物（前記（A-1）や（A-2））も使用できる。高分子液晶は2種以上を併用できる。

【 0 0 5 7 】

高分子液晶とジアリールエテン化合物（A）とを溶解した溶液から溶媒を除く方法などで、ジアリールエテン化合物（A）を含む高分子液晶からなる光記録材料を製造できる。また、液晶モノマーと非共重合性のジアリールエテン化合物（A）との混合物を重合することにより、同様にジアリールエテン化合物（A）を含む高分子液晶からなる光記録材料を製造できる。重合は光重合であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

この光記録材料におけるジアリールエテン化合物（A）の含有量は、ジアリールエテン化合物（A）と高分子液晶の合計に対して0.1～50質量%、特に1～20質量%が好ましい。この割合が0.1質量%未満であると光記録性が不十分となりやすく、50質量%超の場合は高分子液晶の液晶性を著しく阻害するおそれがある。なお、他の特定フォトクロミック化合物を用いる場合もこの割合で含有することが好ましい。

【 0 0 5 9 】

本発明における高分子液晶は、特定フォトクロミック化合物が結合した高分子液晶であっても結合していない高分子液晶であっても、その数平均分子量は1000～100万が好ましく、特に1万～10万が好ましい。分子量が低すぎると材料物性が不十分となり耐久性のよい膜が得にくい。また分子量が高すぎると製膜などの材料の加工性に難を生じやすい。

【 0 0 6 0 】

本発明の光記録材料には安定剤などの添加剤が添加されていてもよい。安定剤としては、例えばヒンダードフェノール系などの酸化防止剤やヒンダードアミン系やベンゾトリアゾール系などの光安定剤などがある。これら添加剤の光記録材料中の含有量は5質量%以下が好ましい。

【 0 0 6 1 】

本発明の光記録材料における液晶性を示す温度の下限はガラス転移点（ T_g ）で表され、上限は透明点（ T_c ）で表される。本発明の光記録材料の T_g は30℃超が好ましく、特に50℃以上が好ましい。 T_g が低すぎると膜の形状保持ができず記録層の耐久性が低下するなどの問題が生じやすい。また、 T_c は70℃以上が好ましく、特に100℃以上が好ましく、120℃以上が最も好ましい。 T_c が低すぎると液晶の配向状態が保たれず、記録保持性が低下するなどの問題が生じやすい。 T_c の上限は特に限定されないが、 T_c が余りに高すぎる場合は記録時の温度が高すぎる結果となることより、記録時の取り扱いが困難となるおそれがある。従って、 T_c は300℃以下、特に250℃以下が好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明の光記録材料は一軸方向に配向されて使用されるされることが好ましい。本発明は一軸方向に配向された上記光記録材料からなる光記録体である。この光記録体は薄膜形状であることが好ましい。この光記録体は光記録のための種々の用途に使用できる。特に光記録媒体における光記録層として適している。よってまた、本発明の光記録材料は光記録媒体における記録層の材料として適している。従って、本発明は、また、一軸方向に配向された上記光記録材料の薄膜からなる記録層を有する光記録媒体である。

【 0 0 6 3 】

本発明における光記録材料の一軸方向の配向は公知の方法で行うことができる。例えば、一軸方向に配向処理された配向膜に接した状態で、それが液晶性を示す温度範囲 ($T_g \sim T_c$ の温度範囲) で光記録材料をアニール処理する方法、光記録材料を T_c の温度に加熱した後徐冷する方法などで一軸方向に配向された光記録材料の薄膜を形成できる。配向膜は、例えばポリイミドやポリビニルアルコール (PVA) などの公知の材料を用いて形成でき、この膜をラビング処理等で一軸方向に配向させて使用できる。

【 0 0 6 4 】

また、前記した液晶モノマーなどの光記録材料の原料を配向させた状態で (例えば、一軸方向に配向処理された配向膜に接した状態で) 重合して光記録材料とすることにより、一軸方向に配向された光記録材料の薄膜を形成できる。例えば、液晶モノマーとして前記式 (6) で表させるモノマーと (メタ) アクリロイルオキシ基を有する前記式 (1) で表されるジアリールエテン化合物 (A-1) の混合物を配向膜に接した状態で重合させて一軸方向に配向された光記録材料の薄膜を形成できる。特に、アクリロイルオキシ基を有する両モノマーの混合物を配向膜で挟まれたセルの間で光重合させて目的の薄膜を形成することが好ましい。

【 0 0 6 5 】

さらには、配向膜を使用することなく一軸方向に配向された光記録材料の薄膜を形成することもできる。例えば、光記録材料を延伸処理する方法や射出成形する方法などを用いて、外的応力を用いた配向を行うことができる。

【 0 0 6 6 】

一軸方向に配向された光記録材料の薄膜の厚さは、特に限定されるものではないが、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0067】

次に本発明の光記録媒体の構成およびその作成方法について説明する。光記録媒体としては、少なくとも2枚の基板の間に、一軸方向に配向された光記録材料の薄膜を記録層として挟み込んだものが好ましい。光記録材料の薄膜と基板との間に配向膜を設けてもよく、一方の基板上に光反射層を設けてもよい。さらに、最表面の反射を防止するための反射防止膜や入射するレーザー光の効率を向上させる干渉膜を設けてもよい。使用可能な基板材料としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、アモルファスオレフィン系樹脂等の合成樹脂があげられる。これらは射出成形することで形成され、その表面に必要な応じてトラッキング用のガイド溝やアドレスピット等のピットを形成する。また、ガラスなどの無機質材料からなる基板を用いることもできる。図1は本発明における光記録媒体の一例を示す断面図である。図中10は光記録媒体を示し、そこにおける1は基板、2は配向膜、3は一軸配向した光記録材料の薄膜からなる記録層、4は反射層、5は保護層を示す。

【0068】

次に代表的な光記録媒体の作成法について説明する。まず、基板上にスピンコート法、バーコート法、またはドクターブレード法などにより配向膜材料を含む溶液を塗布、乾燥して配向膜を形成する。この配向膜を布や紙を用いて一方向に擦ってラビング処理する。次に光記録材料を適当な溶媒に溶解または加熱融解して、上記配向膜の上に塗布し所定の厚みの薄膜を形成する。その上に配向膜付きの他の基板を重ね減圧下での圧着か加熱圧着を行い光記録媒体を作成する。その際、ガラスや合成樹脂のスペーサーを用いて正確な膜厚を得るのも好ましい。最後に、所定の温度にてアニール処理をしたり、徐冷することで一軸方向に液晶を配向させる。また、配向膜が配向されている2枚の配向膜付き基板の間に（例えば、2枚の基板で構成されたセル中に）光記録材料の重合性原料（液晶モノマーや特定フォトクロミック性化合物を含む原料）を注入して液晶モノマーを一軸方向に配向させ、液晶モノマーが配向した状態で重合性原料を光重合する方法も

ある。この場合、重合性原料中の特定フォトクロミック性化合物は共重合性であっても共重合性でなくてもよい。この光重合により基板間に本発明の光記録材料の薄膜からなる記録層が形成される。

【 0 0 6 9 】

次に上記のような光記録媒体を用いて光記録および再生を行う方法について説明する。光記録（光による情報信号の書き込み）は、光記録材料の T_c 近傍の温度領域において特定フォトクロミック性化合物の立体配置を変化させる波長の光からなる情報信号の照射を行い、特定フォトクロミック性化合物成分（特定フォトクロミック性化合物や特定フォトクロミック性化合物残基）の光励起により光照射部の液晶の配向を変化させ光非照射部との Δn の差として情報信号を記録することで行う。照射する光の波長は例えばジアリールエテン成分の開環体および閉環体が吸収を有する波長領域であればよい。また、再生（光による情報信号の読み出し）は直線偏光の変調により行われる。すなわち任意の波長の直線偏光が光記録材料を透過または反射した後、検光子を透過する光の強度の変調（強度の差の検出）により行われる。また、消去（記録された情報信号の消去）は、光記録材料をその T_c 以上の温度に加熱することによって行う。

【 0 0 7 0 】

ホログラム記録などの場合は記録に使用した光と同一波長の光を使用して直線偏光の変調により再生が行われる。すなわち同一波長の直線偏光を光記録材料に透過または反射させ、光の強度の変調を検出して再生を行う。

【 0 0 7 1 】

次に、本発明の非破壊的な読み出しの方法について説明する。光記録媒体が透過型の場合については、光記録材料に記録された情報（スポット）は、偏光面が直行（クロスニコル）あるいは平行（パラレルニコル）に配置された二枚の偏光板（一方は偏光子でもう一枚は検光子）の間に配置されることで読み出しを行うことができる。その場合、高分子液晶の配向方向が偏光子の偏光面と $30^\circ \sim 60^\circ$ の範囲、より好ましくは 45° の角度で配置されることによって、良好な読み出しが実現される。読み出し光の光源として偏光したレーザーを用いる場合は、検光子だけでよい。その場合も、高分子液晶を配向方向がレーザー偏光面と 3

0° ～ 6 0° の範囲、より好ましくは 4 5° の角度で配置されることで、良好な読み出しが実現される。また、光記録媒体が反射型の場合には、セル面の片側に偏光子および検光子の両方を、その偏光面が直行あるいは平行になるように配置する以外は、透過型と同様に実行すればよい。

【 0 0 7 2 】

上記のように光記録材料への情報信号の記録は高分子液晶の透明点 (T_c) 近傍の温度 (ただし、T_g 以上の温度) で情報信号を持つ光を照射することによって行われる。この記録 (書き込み) 時の温度は (T_c - 3 0℃) ～ (T_c + 1 0℃) 未満であることが好ましく、特に (T_c - 1 5℃) ～ T_c であることが好ましい。また、記録された情報信号は高分子液晶の T_g 未満の温度で読み出すことが好ましい。読み出し時の温度は通常記録媒体の使用時の雰囲気温度であり、通常は 0 ～ 3 0℃ である。従って、T_g はこの温度よりも高いことが好ましく、高分子液晶の T_g は前記のように 3 0℃ 超、特に 5 0℃ 以上が好ましい。

【 0 0 7 3 】

さらに、記録された情報信号は高分子液晶の T_c 以上の温度に保持することにより消去できる。T_c から温度がより高くなるほど短時間に消去される。消去温度は (T_c + 1 0℃) 以上であることが好ましい。記録媒体等が比較的高い温度雰囲気で保持されるおそれがある場合に記録の消去を防止するためには、T_c が高い高分子液晶を用いることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

本発明の光記録媒体は種々の記録方式に適応可能である。具体的には例えば、ホログラム記録、多層記録、近接場記録などである。

【 0 0 7 5 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

【 0 0 7 6 】

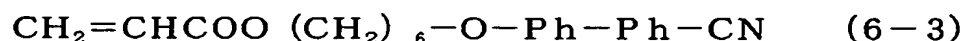
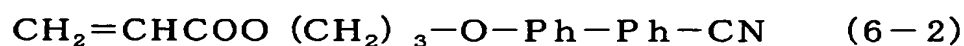
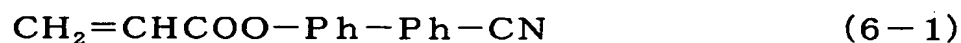
合成例 1 高分子液晶の合成

窒素置換したアンプル中に下記式 (6-1) ～ (6-3) で表される液晶モノ

マー、ジメチルホルムアミド (DMF)、およびアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を表 1 に示す質量比で仕込み、60℃で12時間重合を行い高分子液晶を合成した。得られた溶液をメタノールに注ぎ込み再沈による精製を行った。この高分子液晶の数平均分子量は約30,000であり、液晶相を示す温度範囲 ($T_g \sim T_c$) は35℃～78℃であった。この高分子液晶をPL1とする。なお、下記式においてPhは1,4-フェニレン基を表す (以下同様)。

【0077】

【化8】



【0078】

合成例2 高分子液晶の合成

窒素置換したアンプル中に上記式 (6-1) ～ (6-3) で表される液晶性モノマー、下記ジアリールエテンモノマー (1-1)、DMFおよびAIBNを表 1 に示す質量比で仕込み、合成例1と同様にしてジアリールエテンモノマー (1-1) のモノマー単位を高分子鎖内に有する高分子液晶を得た。この高分子液晶の数平均分子量は約30,000であり、液晶相を示す温度範囲は35℃～73℃であった。この高分子液晶をPL2とする。

【0079】

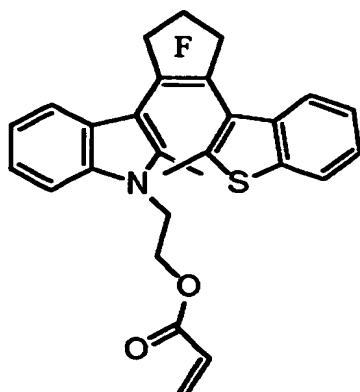
ジアリールエテンモノマー (1-1) : 式 (1) において、Xが(a)、 R^1 がメチル基、 R^2 が2-アクリロイルオキシエチル基、 R^3 が水素原子、 R^4 がメチル基、 R^5 が水素原子、環Lがパーフルオロシクロペンテン環である化合物。

【0080】

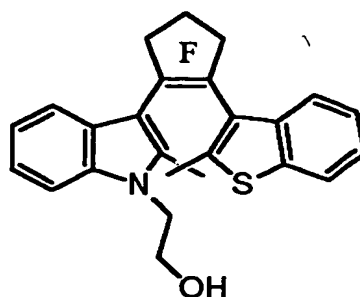
なお、後述ジアリールエテン (1-2) は、 R^2 が2-ヒドロキシエチル基である以外は上記と同じ構造を有する化合物である。

【0081】

【化 9】



(1-1)



(1-2)

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	仕込み組成						ポリマー収率 (%)
	(6-1) (g)	(6-2) (g)	(6-3) (g)	(1-1) (g)	AIBN (g)	DMF (g)	
合成例 1	0.4	0.4	0.4	—	0.01	1.5	97.3
合成例 2	0.4	0.4	0.4	0.11	0.01	1.5	95.4

【 0 0 8 3 】

実施例 1

高分子液晶として、PL 1 を使用した。セルの作製は、まず 2 枚のガラス基板のそれぞれの片面上に、8 質量% PVA 水溶液をスピンコート法により塗布し、乾燥後その表面を綿でラビング処理して配向膜を形成した。次に一方のガラス基板の配向膜上に、上記式 (1-2) で示されるジアリールエテン (1-2) の 9 質量部と高分子液晶 PL 1 の 91 質量部とをテトラヒドロフラン (THF) に溶解した溶液 (溶質濃度 40 質量%) を、バーコーターにより塗布した。乾燥後 10 μ m の樹脂スペーサーを散布し、他方のガラス基板を配向膜が高分子液晶に接するようにかつその配向が下方のガラス板に対してアンチパラレル方向になるように重ね、80℃まで昇温して圧着した。圧着により形成されたセルは、70℃

で 3 0 分間アニール処理して一軸配向させた。

【 0 0 8 4 】

このようにして作製したセルは、透明で良好な配向性を示した。また、偏光顕微鏡で観察すると、クロスニコル下で回転角 45° ごとに暗および明状態が繰返し出現した。書き込みは、紫外線により行った。フォトマスクをかぶせたサンプルに 70°C にて紫外光 ($\lambda = 365\text{ nm}$ 、 3.4 mW/cm^2) を 1 分照射した後、 25°C にて白色光を照射し紫外線照射部の着色を消色した。自動複屈折測定器により照射部と非照射部の Δn を測定したところ 0.02 であった。記録の消去は、 80°C 以上に昇温すると実現されたが、記録光と同じ紫外光 ($\lambda = 365\text{ nm}$ 、 3.4 mW/cm^2) をサンプル全面に 25°C で 1 分照射しても記録の消去は起こらなかった (照射部と非照射部 Δn の値は不変であった)。

【 0 0 8 5 】

なお、紫外線照射による書き込み後 25°C にて白色光を照射する操作は、紫外線照射部の開環体のジアリールエテン (1-2) が紫外線で閉環体 (有色) に変化して (記録のために必須) 着色したために測定に支障をきたすおそれがあることより、元の開環体に戻す操作である。この消色操作は記録再生に必須の操作ではなく、また、室温でのジアリールエテンの構造変化は記録の保持に影響しないことを示している。

【 0 0 8 6 】

実施例 2

高分子液晶として PL 2 を使用して、ジアリールエテン (1-2) を使用しないほかは実施例 1 と同様にセルを作製した。圧着後 80°C から $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で 35°C まで徐冷して一軸配向させた。実施例 1 と同様に 70°C にて紫外光を照射して書き込みを行い、その後 25°C にて白色光を照射した。自動複屈折測定器により紫外光照射部と非照射部の Δn を測定したところ 0.02 であった。

【 0 0 8 7 】

実施例 3

合成例 1 で使用した化合物 (6-1)、(6-2)、(6-3) をそれぞれ等量混合し、液晶モノマー混合物を調製した (液晶モノマー混合物 1)。この液晶モ

ノマー混合物 1 は室温でネマチック液晶であり、 T_c は 49°C を示した。

【 0 0 8 8 】

2 枚のガラス板それぞれの片面に、配向膜材料のポリイミドの溶液をスピコータで塗布し、熱処理して乾燥後、形成された配向膜表面をナイロクロスで一定方向にラビング処理して支持体とした。配向膜面が向かい合うように 2 枚の支持体を接着剤を用いて貼り合わせてセルを作製した。その際、接着剤にガラスビーズを混入し、セルの間隔を $13\mu\text{m}$ に調整した。前述の液晶モノマー混合物 1 の 100 質量部にジアリールエテン (1-2) を 9.9 質量部、光重合開始剤としてイルガキュアー 369 (チバガイギー社製) を 0.5 質量部添加して光重合性液晶組成物 1 を製造し、この光重合性液晶組成物 1 を上記セルに 65°C で注入した。

【 0 0 8 9 】

次に 30°C で $10\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を 60 秒照射して光重合を行い、重合後 60°C のオーブンで 1 時間加熱し、次いでセル内の高分子液晶に 25°C にて白色光を 10 分照射した。この白色光照射は光重合における紫外線によりジアリールエテン (1-2) の一部が閉環体となって高分子液晶が着色したため、ジアリールエテン (1-2) を開環体に戻す操作である。

【 0 0 9 0 】

その後、セル内の高分子液晶に実施例 1 と同様 70°C にて紫外線を照射して書き込みを行った。さらに 25°C にて白色光を照射した後、クロスニコル下で観測した。紫外線照射部と非照射部との Δn は 0.04 であった。また、 80°C 以上に加熱すると記録は消去された。

【 0 0 9 1 】

なお、セルから取り出した高分子液晶はフィルム状の固体であり、ラビング方向に水平配向されていた。また、GPC (東ソー社製、GPC-8010) により数平均分子量を測定した結果、高分子液晶の数平均分子量は 10 万で、液晶相を示す温度範囲は $35\sim 78^{\circ}\text{C}$ であった。

【 0 0 9 2 】

実施例 4

液晶モノマー混合物 100 質量部に対し 9.9 質量部のジアリールエテンモノマー (1-1) を前述のジアリールエテン (1-2) の代わりに用いた他は実施例 3 と同様にして高分子液晶が充填されたセルを作成した。なお、この高分子液晶の数平均分子量は 10 万で、液晶相を示す温度範囲は 35 ~ 78℃ であった。

【0093】

セル内の高分子液晶に 25℃ にて白色光を 10 分照射した後、実施例 1 と同様に 75℃ にて紫外線を照射して書き込みを行った。さらに 25℃ にて白色光を照射した後、クロスニコル下で観測した。紫外光照射部と非照射部との Δn は 0.03 であった。また、80℃ 以上に加熱すると記録は消去された。

実施例 5

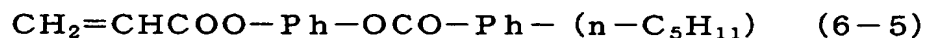
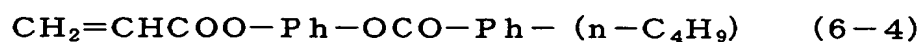
液晶性モノマー (6-3)、下記 (6-4) および下記 (6-5) をそれぞれ等量用い、さらにその液晶モノマー混合物 100 質量部に対し 9.9 質量部のジアリールエテンモノマー (1-1) を用いて実施例 3 と同様にして高分子液晶充填セルを作成した。なお、この高分子液晶の数平均分子量は 10 万で、液晶相を示す温度範囲は 43 ~ 128℃ であった。

【0094】

セル内の高分子液晶に対し、25℃ にて白色光を 10 分照射した後、実施例 1 と同様に 125℃ にて紫外線を照射して書き込みを行った。さらに 25℃ にて白色光を照射した後、クロスニコル下で観測した。紫外光照射部と非照射部との Δn は 0.05 であった。また、140℃ 以上に加熱すると記録は消去された。

【0095】

【化 10】



【0096】

実施例 6

前述の液晶性モノマー (6-2)、(6-4) および (6-5) をそれぞれ等量用い、この液晶モノマー混合物 100 質量部に対し 9.9 質量部のジアリール

エテンモノマー（１－１）を用いて実施例３と同様にして高分子液晶充填セルを作成した。なお、この高分子液晶の数平均分子量は１０万で、液晶相を示す温度範囲は５５～２１２℃であった。

【００９７】

セル内の高分子液晶に対し、室温にて白色光を１０分照射した後、実施例１と同様に２０９℃にて紫外線を照射して書き込みを行った。さらに室温にて白色光を照射した後、クロスニコル下で観測した。光照射部と非照射部との Δn は０．０２であった。また、２２０℃以上に加熱すると記録は消去された。

【００９８】

【発明の効果】

本発明の光記録材料はＴ_c近傍にて光を照射することで光変調が可能であり、光演算素子、光メモリー等に応用可能である。また、本発明の光記録材料を光記録媒体として使用した場合、非破壊的な読み出し性、メモリーの熱安定性に優れたものである。したがって、本発明の光記録媒体および本発明の記録再生方法は、光ディスク、光メモ리카ード等に応用可能な有用なものである。

【図面の簡単な説明】

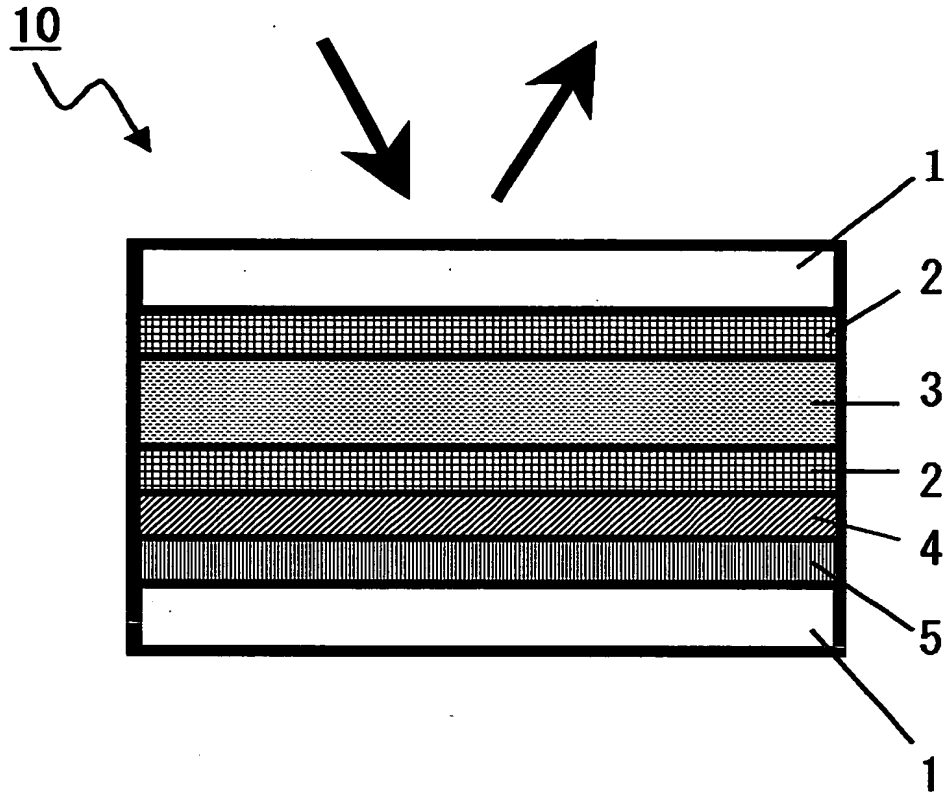
【図１】本発明光記録媒体の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- １：基板
- ２：配向膜
- ３：記録層
- ４：反射層
- ５：保護層
- １０：光記録媒体

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環状電子反応型のフォトクロミック性化合物（またはその残基）を有する側鎖型高分子液晶の分子配向の変化による複屈折変化を利用して情報信号の記録再生を行う新規な光記録材料を提供する。

【解決手段】 環状電子反応型のフォトクロミック性化合物を含む側鎖型高分子液晶、または該フォトクロミック性化合物が結合したモノマー単位を高分子鎖内に有する側鎖型高分子液晶、からなる光記録材料。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社